Über ein dem Hydrobenzoin analoges Derivat des Isobutyraldehyds.

Von Dr. **Wilhelm Fossek.**

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Professor Lieben.)

In meiner letzten Mittheilung[1] habe ich unter den Producten, welche durch Einwirkung von wässeriger Kalilauge auf Isobutyraldehyd entstehen, zweier krystallinischer Körper Erwähnung gethan, welche den Pinakonen ähnliche Eigenschaften zeigen, und welchen beiden die empirische Formel $C_8H_{18}O_2$ zukommt. Bei ähnlichem chemischen Verhalten sind ihre Krystallgestalten, die Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkte verschieden. Der eine, der in grösserer Menge entstanden war, krystallisirt in Tafeln, löst sich nicht allzu schwer in Wasser und schmilzt bei 51°, während der bei der erwähnten Einwirkung nur in sehr geringer Menge entstandene isomere in nadelförmigen Drüsen krystallisirt, sich schwer in Wasser löst und erst bei 91° schmilzt. Diese beiden Körper waren bei der Destillation der durch Einwirkung von wässerigem Kali auf Isobutyraldehyd entstandenen Producte mit Wasserdampf, als mit diesem nicht flüchtig, in einem dicken, gelben Öl gelöst im Rückstand geblieben. Aus diesem wurde der niederer schmelzende Körper durch Schütteln mit heissem Wasser ausgezogen; der mit dem höher liegenden Schmelzpunkt fiel in feinen Nadeln aus seiner öligen Lösung, wenn diese mit Petroleumäther versetzt wurde. Eine eingehendere Untersuchung des letzteren Productes konnte ich bis nun wegen allzu geringer Ausbeute nicht unternehmen; meine Untersuchungen mussten daher auf das Studium der bei 51° schmel-

---

[1] Monatshefte für Chemie. III, 622.

zenden krystallinischen Substanz beschränkt bleiben. Da aber auch dieser Körper nur als Nebenproduct bei der Einwirkung von wässerigem Kali auf Isobutyraldehyd aufgetreten war, so zielten der Untersuchung dieser Substanz vorausgegangene Versuche, die mit veränderter Concentration der wässerigen Kalilauge unternommen wurden, dahin ab, günstigere Ausbeuten herbeizuführen. Bei dieser Gelegenheit glaubte ich die Wahrnehmung gemacht zu haben, dass nicht so sehr die Concentration der wässerigen Kalilauge Einfluss nimmt auf die Menge und Beschaffenheit der aus Isobutyraldehyd entstehenden Producte, sondern dass es namentlich die dem Aldehyd aus der Bereitung anhängenden Verunreinigungen sind, die die Entstehung gewisser Producte bald beeinflussen, bald ganz aufheben.

Indem ich nun schliesslich aber auch statt der bisher angewandten wässerigen Lösung des Kaliumhydroxyds eine alkoholische in Verwendung nahm und nur reinen acetonfreien Isobutyraldehyd[1] in Anwendung brachte, gelang es mir eine Methode mit sehr guter Ausbeute an dem gesuchten krystallinischen Körper zu finden. Durch die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf reinen acetonfreien Isobutyraldehyd entsteht neben Isobuttersäure und einer Oxysäure einerseits, als Hauptproduct die angeführte krystallinische Substanz anderseits. Diese hat sich im Verlaufe der Untersuchung als ein Diisopropylglycol erwiesen.

Darstellung und Eigenschaften des Diisopropylglycols.

In 400 Grm. einer 13·5 % alkoholischen Kalilösung wurden 200 Grm. reinen Isobutyraldehyds eingetragen. Diesen hatte ich kurz vorher, um ihn von der während längeren Aufbewahrens etwa entstandenen und in Lösung befindlichen trimolekularen Modification zu befreien, nochmals destillirt. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich unter Erwärmen bis über 50° Der Aldehydgeruch verschwindet allmälig und es tritt eine gelbliche Färbung ein. Nach 12stündigem Stehen erscheint die Reaction vollendet. Nun wird der Alkohol fast vollständig abdestillirt und die im Kolben verbleibenden Reactionsproducte nach Zusatz von Wasser

[1] Nachstehende Abhandlung.

mit Äther ausgeschüttelt. Dieser enthält nun das krystallinische Product, während die gleichzeitig entstandenen Säuren an Kali gebunden in der wässerigen Lösung bleiben.

Nach Entfernung des Äthers wird das nun dickflüssige gelbliche Öl im evacuirten Raum durch Erhitzen auf 100° und Durchstreichen von Luft vom anhängenden Äther, Alkohol und Wasser befreit und dann destillirt. Unter einem Druck von circa 25 Mm. geht zwischen 150—151° die ganze Menge des Öles als eine wasserklare, dicke Flüssigkeit über, die in wenigen Minuten zu einem compacten weissen Krystallkuchen erstarrt. In der Destillationsblase bleibt nur ein unmerklicher Harzrückstand. Der auf diese Weise erhaltene krystallinische Körper stellt reines Diisopropylglycol dar.

Dieses Product löst sich leicht in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Wasser — leichter in warmem als kaltem — und scheidet sich beim raschen Verdampfen der wässerigen Lösung als ein obenauf schwimmendes Öl ab, das bei Berührung mit einem festen Körper zu einem Kuchen erstarrt. Bei sehr langsamem Verdunsten der wässerigen oder der wässerig-alkoholischen Lösung bei einer dem Nullpunkte naheliegenden Temperatur scheidet es sich aber in Form grosser tafelförmiger Krystalle ab.

Herr Professor v. Lang hatte die Güte, mir folgende krystallographische Daten über diese mitzutheilen:

„Krystallsystem: Monoklinisch,

Elemente: $a:b:c = 0\cdot8223:1:1\cdot9086$

$ac = 97°\ 30'$.

Beobachtete Formen: 100, 001, 111, $\bar{1}11$.

Habitus: Plattenförmig durch Vorherrschen der Flächen 100; auch kommen Zwillinge nach dieser Fläche vor.“ Diese Substanz hat einen schwachen eigenthümlichen Geruch und pfeffermünzartig kühlenden Geschmack. Sie schmilzt bei 51·5° und destillirt unter Luftdruck bei 222—223° unzersetzt über. Sie gibt mit Wasser kein Hydrat. Wird einer concentrirten alkoholischen Lösung Chlorcalcium zugesetzt, so löst sich dieses darin und es krystallisirt in Säulen- und Plattenform eine Verbindung heraus, welche durch Äther unter Herausfallen des Chlorcalciums, durch Wasser unter Abscheidung des öligen Productes zersetzt wird. Mit Wasserdampf ist sie in sehr geringer Menge flüchtig.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

I. 0·3504 Grm. Substanz gaben 0·3819 Grm. H_2O und 0·8442 Grm. CO_2.

II. 0·3066 Grm. Substanz gaben 0·3347 Grm. H_2O und 0·7412 Grm. CO_2.

Auf 100 Theile:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
H.	= 12·32	12·11	12·13
C	= 65·75	65·70	65·93

Zur Feststellung der Moleculargrösse bestimmte ich die Dichte der im luftleeren Raum bei der Temperatur des siedenden Anilins vergasten Substanz nach der Hofmann'schen Methode:

I. Gewicht der Substanz = 0·0715 Grm.
Volum des Dampfes. = 138·01 Cm.
Temperatur des Dampfes. = 181·5°
Temperatur der Luft = 20°
Barometerstand = 760·5 Mm.
Reducirter Druck = 108·2 „
Gewicht des Quecksilbers, welches das Dampfvolum erfüllte = 1869·7 Mm. bei 20°
Höhe der Quecksilbersäule = 646·5 Mm. { 440 Mm. bei 20° / 206 „ 181·5° }
Spannkraft des Quecksilbers bei 180° = 11 Mm.

II. Gewicht der Substanz = 0·0705 Grm.
Volum des Dampfes.. = 137·7 Cm.
Temperatur des Dampfes = 182°
Temperatur der Luft = 24°
Barometerstand = 757·5 Mm.
Reducirter Druck .... = 103·4
Höhe der Quecksilbersäule = 648 Mm. { 198 Mm. bei 182° / 450 24° }
Gewicht des das Dampfvolum einnehmenden Quecksilbers = 1864.

Spannkraft des Quecksilbers bei
180° = 11 Mm.

Daraus ergibt sich die Dampfdichte für H = 1:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
	73·00	67·71	70·03
Moleculargewicht =	146	135·42	140·06

Die empirische Formel für die untersuchte Substanz ist demnach $C_8H_{18}O_2$.

Diacetylverbindung.

Da der oben beschriebene Körper $C_8H_{18}O_2$ weder saure Eigenschaften besass noch in irgend einer Weise Aldehydnatur manifestirte, war es naheliegend, in ihm einen zweiwerthigen Alkohol zu vermuthen. Bestätigte sich diese Voraussetzung, so musste bei der Behandlung mit Acetylchlorid ein Diacetat entstehen. Um dieses darzustellen, löste ich die gepulverte Substanz in etwas mehr als der berechneten Menge Chloracetyl auf und kochte diese Lösung am Rückflusskühler, bis keine Chlorwasserstoffsäure Abspaltung mehr bemerkbar war. Nach etwa zweistündigem Kochen schied sich auf Wasserzusatz eine ölige Schichte ab. Durch Ausschütteln mit Äther entfernte ich das entstandene Product von der chlorwasserstoffsäurehältigen Flüssigkeit, wusch die ätherische Lösung zur Entfernung des noch anhaftenden Chlorwasserstoffs mit Wasser, dem ich etwas kohlensauren Kalk zusetzte, bis diese Lakmuspapier nicht mehr röthete, destillirte dann den Äther ab und trocknete das zurückgebliebene Öl mit frischgeschmolzenem Chlorcalcium.

Dieses destillirte bei 235° unzersetzt mit Hinterlassung eines ganz geringen Rückstandes. Das Destillat war ein farbloses Öl von schwach esterartigem Geruch und gab bei der vorgenommenen Elementaranalyse folgende Zahlen:

0·2734 Grm. Substanz gaben 0·6278 Grm. CO_2 und 0·2341 Grm. H_2O.

Dem entsprechen in 100 Theilen:

		Gefunden	Berechnet auf das Diacetat $C_{16}H_{22}O_4$
C.	=	62·62	62·61
H	=	9·52	9·56

Es war also in glatter Reaction das Diacetat entstanden und dadurch die vorliegende Substanz als ein zweiwerthiger Alkohol charakterisirt.

Oxydation.

Zur Ermittlung der Stellung der beiden im Molekül des zweiwerthigen Alkohols enthaltenen Hydroxylgruppen schien mir die Oxydation der geeignetste Weg. War die Lagerung der OH-Gruppen eine dem Hydrobenzoin analoge, so sollten, sowie dieses in zwei Moleküle Benzoesäure zerfällt, bei der Oxydation aus einem Molekül $C_8H_{18}O_2$ zwei Moleküle einer Säure entstehen, welche die halbe Anzahl C Atome enthalten. Um dies zu ermitteln führte ich zwei Oxydationsversuche, einen mit Salpetersäure, den anderen mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung durch.

Oxydation mit HNO_3. 20 Grm. Substanz wurden in 80 Grm. mit Kältemischung gekühlter, rauchender Salpetersäure in kleinen Partien eingetragen. Es fand trotzdem eine heftige Reaction, Entwicklung rothbrauner Dämpfe und Entweichen von Kohlensäure statt. Das Gemisch liess ich sechs Tage, so lange ich Kohlensäureentwicklung bemerkte, bei Zimmertemperatur stehen, nach welcher Zeit eine Abtrennung zweier Schichten bemerkbar war. Nun versetzte ich es mit Wasser und schüttelte mit Äther aus. In der wässerigen, stark salpetersauren Flüssigkeit war nur Oxalsäure nachzuweisen. Die ätherische Lösung, in welcher auch kleine Mengen Salpetersäure enthalten waren, sättigte ich nach Verdampfen des Äthers zur Fixirung sämmtlicher vorhandener Säuren mit in Wasser suspendirtem Calciumcarbonat ab, um die bei der Oxydation entstandenen neutralen Producte, welche die ätherische Lösung ebenfalls enthielt, von den Säuren zu trennen.

Die entstandenen neutralen Producte, welche nach dem Geruch zu urtheilen salpeter und salpetrigsaure Äther waren, untersuchte ich nicht weiter.

Die erhaltenen Calciumsalze, welche auch etwas oxalsauren Kalk enthielten, zersetzte ich mit Schwefelsäure und unterwarf die frei gewordenen Säuren der Destillation mit Wasserdampf. So erhielt ich als Destillat eine wässerige Lösung der mit Wasserdampf flüchtigen Säuren und konnte daran gehen, durch fractionirte partielle Absättigung die etwa entstandenen Säuren unter einander und von der Salpetersäure zu trennen.

Ich erhielt auf diesem Wege vier Fractionen. Die Analysen der I. und III. Fraction gaben folgende, genügend genau auf isobuttersaures Calcium stimmende Zahlen, während die der IV. Fraction einen höheren Kalkgehalt, welcher auf eine Verunreinigung mit salpetersaurem Kalk hinweist, ergab. Die zur Analyse verwendeten Salze waren sämmtlich erst im Vacuum über Schwefelsäure und dann im Trockenschrank auf 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

I. Fraction 0·2875 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen 0·0745 CaO, welches 0·0532 Ca enthält.

III. Fraction 0·3864 Grm. Substanz gaben 0·1009 CaO = 0·07208 Ca.

IV. Fraction 0·4208 Grm. Substanz gaben 0·1147 CaO = 0·0819 Ca.

In 100 Theilen:

	Berechnet für isobuttersaures Calcium		Gefunden
Ca	= 18·69	I. Fract.	18·51
		III.	18·66
		IV.	19·45

Die Bestimmung des für das isobuttersaure Calcium charakteristischen Krystallwassergehaltes (5 Mol. H_2O) liess ferner keinen Zweifel offen, dass als Oxydationsproduct nicht Buttersäure, sondern Isobuttersäure enstanden war.

Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung. Die Oxydation in neutraler Lösung schien mir geboten durch das Verhalten des vorliegenden Körpers sich mit verdünnter Schwefelsäure zu verändern. Ich wandte Kaliumpermanganat in etwas geringerer Menge an, als der Berechnung zur Entstehung zweier Moleküle Säure entspricht, ohne aber damit zu erreichen, dass die als erste Oxydationsproducte durch den

Zerfall des Moleküls $C_8H_{18}O_2$ entstandenen Säuren weiter oxydirt wurden. Nach dem Verbrauch des Oxydationsmittels erhielt ich neben nicht angegriffener Substanz Producte, welche darauf schliessen lassen, dass die zuerst entstandene Isobuttersäure weiter oxydirt wurde. Ich erhielt Essigsäure und Kohlensäure.

Die Oxydation führte ich in der Weise aus, dass ich zu einer Lösung von 43 Grm. Kaliumpermanganat in $1^1/_2$ Liter Wasser 23 Grm. der zu oxydirenden Substanz setzte und die Mischung in einer Stöpselflasche fünf Tage bei Zimmertemperatur stehen liess. Nach dieser Zeit war die wässerige Flüssigkeit unter Abscheidung eines braunen Niederschlages vollkommen entfärbt. Öl hatte sich keines abgeschieden; auch der Geruch nach Isobutyraldehyd war niemals bemerkbar.

Die Flüssigkeit, die alkalisch reagirte, wurde vom braunen Niederschlag durch Filtration getrennt und zur Abscheidung der mit Wasserdampf flüchtigen neutralen Producte mit diesem destillirt. Der Rückstand enthielt nun die unangegriffene Substanz und die entstandenen Säuren an Kali gebunden. Nach Entfernung der unangegriffenen Substanz durch Ausschütteln mit Äther, und nachdem ich die alkalisch reagirende wässerige Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt hatte, wobei eine starke Kohlensäureentwicklung bemerkbar war, destillirte ich die freien Säuren mit Wasserdampf über und stellte aus dem sauren Destillat durch partielle Absättigung drei Salzfractionen dar. Die Kalkbestimmung wurde in allen Fractionen vorgenommen.

I. Fraction 0·3986 Grm. Substanz ergaben CaO = 0·1428, dies entspricht Ca = 0·1020.

II. Fraction 0·4924 Grm. Substanz ergaben CaO = 0·1602, dies entspricht Ca = 0·1144.

III. Fraction 0·3695 Grm. Substanz ergaben CaO = 0·1134, dies entspricht Ca = 0·0810.

In 100 Theilen:

	Berechnet auf essigsaures Calcium	Gefunden
Ca .	= 25·31	I. Fraction = 25·58
		II. Fraction = 23·23
		III. Fraction = 21·91.

Während die I. Fraction genau auf Essigsäure stimmt, weisen die beiden nächsten einen etwas niedrigeren Ca-Gehalt auf. Dass dieser durch das Auftreten der Isobuttersäure bedingt ist, welche der Zerstörung entgangen war, und nicht dem propionsauren Salz entspricht, für welches er stimmt, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass diese beiden Fractionen bei qualitativ angestellten Untersuchungen deutliche Essigsäurereactionen gaben.

Da nach Erlmayer und Grünzweig[1] Isobuttersäure bei der Oxydation in Kohlensäure und Essigsäure zerfällt, stehen auch die Resultate dieser Oxydation im Einklang mit dem vorigen Oxydationsversuche.

Mit der Untersuchung des neutralen, mit Wasser übergegangenen Oxydationsproductes, welches nach Kampher riecht und bei 122—124° siedet, bin ich gegenwärtig noch beschäftigt.

Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Ähnlichkeit des Diisopropylglycols mit dem Hydrobenzoin und den Pinakonen tritt sehr deutlich hervor in der Bildung analoger, um ein H_2O im Molekül ärmerer und kampherartig riechender Substanzen bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure.

Die erwähnte Substanz (4 Theile) einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Schwefelsäure (12 Theile) zugesetzt, löst sich in dieser. Nach einiger Zeit aber, oder wenn die Mischung am Rückflusskühler erwärmt wird nach wenigen Minuten, scheidet sich ein kampherartig riechendes Öl an deren Oberfläche ab. Wird nach halbstündigem Kochen dieses mit Äther von der schwefelsäurehältigen Flüssigkeit getrennt, die ätherische Lösung bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit sodahältigem Wasser gewaschen und nach dem Verdampfen des Äthers mit $CaCl_2$ getrocknet, so lässt es sich nach fractionirter Destillation in zwei Körper trennen.

Beide sind farblose Flüssigkeiten. Die eine, die in geringerer, Menge entstanden war, riecht betäubend nach Kampher und

---

[1] Berliner Bericht. 3, 898.

siedet bei 120—122°, während die andere in grösserer Menge entstandene dickflüssig ist, beinahe keinen Geruch besitzt und hauptsächlich zwischen 260—262° überdestillirt.

Der Elementaranalyse unterworfen, gaben:

0·1278 Grm. der bei 120—122° siedenden Substanz 0·1418 Grm. H_2O und 0·3540 Grm. CO_2

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_8H_{16}O$
C	= 75·53	75·00
H	= 12·33	12·50

I. 0·2763 Grm. des bei 260—262° siedenden Körpers ergaben 0·3022 Grm. H_2O und 0·7618 Grm. CO_2.

II. 0·1991 Grm. derselben Substanz gaben 0·5512 Grm. CO_2 und 0·2261 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{16}O_2$
	I.	II.	
C	= 75·19	75·50	75·00
H.	= 12·55	12·11	12·50

Demnach kommt beiden Körpern die empirische Formel $C_8H_{16}O$ zu.

Da sie mit $NaHSO_3$-Lösung zusammengebracht keine Verbindung geben, Silbernitrat nicht reduciren und durch Oxydationsmittel (ich wendete Kaliumdichromat und Schwefelsäure an) selbst in der Hitze nur schwer angegriffen werden, so ist wohl anzunehmen, dass die vorliegenden Substanzen keine Aldehydstructur besitzen. Es wird in ihnen der Sauerstoff also wahrscheinlich in Oxyd oder Ketonbindung vorhanden sein.

Versuche zur Ermittlung ihrer Structur sind im Gange. Vielleicht gibt auch hier die V. Mayer'sche Hydroxylaminreaction Aufschluss.

Nach den bis nun angeführten Ergebnissen, nach welchen die Natur des vorliegenden Körpers, als ein zweiwerthiger Alkohol

erwiesen erscheint, nach der Art seiner Entstehung durch Anlagerung zweier H-Atome an zwei Moleküle Isobutyraldehyd, sowie ferner nach der überall hervortretenden Analogie mit dem Hydrobenzoin und den Pinakonen und endlich nach dem Ergebniss der Oxydation mit Salpetersäure, die mir nur Isobuttersäure und Oxalsäure lieferte, lässt sich wohl mit grosser Sicherheit schliessen, dass dem untersuchten Körper die folgende Structur eines Diisopropylglycols zukommt:

$$\begin{matrix} & & OH & & OH & & \\ CH_3 \diagdown & & | & & | & & \diagup CH_3 \\ & CH - & CH & - & CH & - CH & \\ CH_3 \diagup & & & & & & \diagdown CH_3 \end{matrix}$$

Einwirkung wässeriger Jodwasserstoffsäure auf Diisopropylglycol. Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes C_8H_{16}.

Mit dem zehnfachen Gewicht bei Zimmertemperatur rauchender Jodwasserstoffsäure in ein Rohr eingeschlossen und durch 6—8 Stunden im Luftbad auf 140° erhitzt, verwandelt sich das Diisopropylglycol in ein Jodid, das bei der Zersetzung mit alkoholischem Kali den ungesättigten Kohlenwasserstoff gibt.

Das Jodid scheidet sich nach Versetzen des Röhreninhaltes mit wässeriger Kalilauge bis zur Entfärbung und nachheriger Destillation mit Wasserdampf als eine schwere ölige, durch freies Jod dunkelgefärbte Flüssigkeit am Boden der Vorlage ab. Auf eine Reindarstellung des Jodids, welches mit Zersetzungsproducten — darunter Jodoform — verunreinigt war und sich nicht unzersetzt destilliren liess, verzichtete ich und ging gleich daran, das mit Chlorcalcium getrocknete Product mit alkoholischer Kalilauge zu verseifen.

Nach vierstündigem Kochen am Rückflusskühler war die Umwandlung vollendet. Bei der nachherigen Destillation ging mit den ersten Partien des Alkohols und in diesem gelöst der Kohlenwasserstoff über und konnte aus diesem durch Versetzen mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung abgeschieden werden.

Er stellt eine leicht bewegliche, stark nach Petroleumäther riechende farblose Flüssigkeit dar, die der Destillation unter-

worfen, der Hauptmenge nach bei 116—120° übergeht. Brom addirt er mit Heftigkeit und auch in der zur Auflösung der doppelten Bindung berechneten Menge. Das entstandene Bromadditionsproduct ist sehr leicht zersetzlich.

Die Elementaranalyse gab die Zahlen:

0·2226 Grm. Substanz gaben 0·2842 Grm. H_2O u. 0·6826 CO_2

Das ist in 100 Theilen:

	Berechnet auf C_8H_{16}.	Gefunden
H	14·28	14·19
C	85·71	86·29.

Nach diesen Daten ist der untersuchte Körper ein Kohlenwasserstoff der Äthylenreihe mit der empirischen Formel C_8H_{16}. Nach seiner Entstehung aus dem Diisopropylglycol wird er an Stelle der beiden OH-Gruppen die doppelte Bindung enthalten. Seine Constitution, sowie seine Entstehung durch das Jodid findet Ausdruck durch folgendes Schema:

$$\begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3\ \ CH_3 \end{array} + 3HJ = \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH\ J \\ | \\ CH\ H \\ | \\ CH \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3\ \ CH_3 \end{array} + 2H_2O + J_2$$

$$\begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH\ J \\ | \\ CH\ H \\ | \\ CH \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3\ \ CH_3 \end{array} + KOH = \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3\ \ CH_3 \end{array} + KJ + H_2O$$

Durch alkoholisches Kali neben Diisopropylglycol entstandene Säuren.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd waren neben dem bereits behandelten Diisopropylglycol auch Säuren entstanden, und zwar in solcher Menge, dass das angewandte Kaliumhydroxyd nach der Reaction beinahe gesättigt erschien. Die Bestimmung der entstandenen Säuren hielt ich für nothwendig, um einen Einblick in den Mechanismus der Reaction zu erhalten.

Zu ihrer Gewinnung versetzte ich die durch Äther von dem neutralen Producte befreite wässerige Lösung der Kalisalze mit einer überschüssigen Menge Schwefelsäure und destillirte die frei gewordenen organischen Säuren, die mit Wasserdampf flüchtig waren, mit diesem über. Dadurch erhielt ich im Destillat eine wässerige Lösung der mit Wasserdampf flüchtigen Säuren, während die mit diesem nicht oder nur wenig flüchtigen im Kolbenrückstand verblieben.

Aus dem erhaltenen sauren Destillate stellte ich durch partielle Absättigung mit Calciumcarbonat und jeweiliges Abdestilliren des ungesättigt gebliebenen Theiles der Lösung acht Fractionen Kalksalze dar. Sämmtliche Fractionen bestanden nach dem Eindampfen der Lösung aus langen Krystallnadeln, waren alle von durchaus gleichem Aussehen und wie sich bei der Analyse herausstellte, auch gleicher Zusammensetzung. Ich gebe nachfolgend nur die Zahlen, die ich bei der Ca-Bestimmung der I. und VIII. Fraction erhielt.

I. Fraction 0·1368 Grm. nach dem Waschen mit Wasser durch Abpressen zwischen Filterpapier getrockneter Krystalle gaben nach dem Glühen 0·0261 CaO, welchem 0·0186 Ca entsprechen.

VIII. Fraction 0·1181 Grm. einer ebenso behandelten Substanz gaben beim Trocknen bis zum constanten Gewicht bei 110° 0·0352 H_2O ab, und lieferten nach dem Glühen 0·0223 CaO, demgemäss 0·0159 Ca.

In 100 Theilen:

	Berechnet für isobuttersaures Calcium $+ 5H_2O$	Gefunden	
		I. Fract.	VIII. Fract.
Ca	$= 13 \cdot 12$	$13 \cdot 62$	$13 \cdot 48$
H_2O	$= 29 \cdot 60$	—	$29 \cdot 63$

Hiermit erscheint als constatirt, dass die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd unter den oben angeführten Verhältnissen fast glatt (es entstehen noch kleine Mengen einer weiter unten beschriebenen Oxysäure) nach folgender Gleichung verläuft:

```
CH3   CH3                          CH3 CH3
   \ /                                \ /
   CH          CH3 CH3                CH          CH3 CH3
   |              \ /                 |              \ /
   CHO            CH + KOH =          CHOH +         CH
                  |                   |              |
   CHO            CHO                 CHOH           COOK
   |                                  |
   CH                                 CH
   / \                                / \
 CH3 CH3                            CH3 CH3
```

Bei der quantitativen Ausführung eines Versuches, zu dem ich 200 Grm. Isobutyraldehyd in Verwendung nahm, erhielt ich statt der berechneten 134 Grm. $C_8H_{18}O_2$ 129 Grm. dieses Körpers und statt der berechneten 81 Grm. Isobuttersäure 78 Grm.

Oxysäure $C_8H_{16}O_3$.

Diese Säure erhielt ich, indem ich den durch Destillation mit Wasserdampf von den flüchtigen Säuren befreiten, mit Schwefelsäure angesäuerten Rückstand mit Äther wiederholt ausschüttelte. Nach Verjagung dieses blieb ein dickes Öl zurück, das bald in fächerförmig ausgebreiteten Krystallen erstarrte.

Ich stellte aus dieser Säure ein Kalksalz dar, indem ich ihre wässerige Lösung mit frisch gefälltem koklensaurem Kalk sättigte, nach längerem Erhitzen im Wasserbade vom überschüssigen Kalkcarbonat abfiltrirte und das Filtrat im Vacuum einengte.

Das resultirende Salz sah kaum krystallinisch aus, war etwas gelblich gefärbt und in Wasser und Alkohol löslich. Eine

vorgenommene Elementaranalyse, mit welcher ich, nach der von Lieben und Zeisl angewandten Methode [1] eine Kalkbestimmung verband, gab folgende Resultate,

0·4048 Grm. Substanz gaben 0·2994 H_2O

0·7843 Grm. CO_2 davon waren erhalten:

{ 0·7569 durch Zunahme des Kaliapparates
{ 0·0274 durch Glühen des Kalkrückstandes und 0·0624 CaO

welchem 0·0445 Ca entsprechen.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{15}O_3)_2Ca$
C	= 52·85	53·63
H	= 8·22	8·37
Ca	= 11·01	11·16

dem analysirten Salz kommt also die Formel $(C_8H_{15}O_3)_2$ Ca zu und der Säure demnach $C_8H_{16}O_3$.

Mit dieser Formel sind auch folgende Zahlen, welche ich durch die Elementaranalyse der freien Säure erhielt, in Übereinstimmung:

0·2439 Substanz gaben 0·5395 CO_2 und 0·2167 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}O_3$
C	= 60·32	60·00
H	= 9·86	10·00

Die freie Säure stellt zerrieben ein weisses, krystallinisches Pulver dar, welches in Wasser und Äther ziemlich schwer löslich ist, das sich aber in Alkohol leicht auflöst. Sie ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, krystallisirt ohne Krystallwasser und schmilzt im reinen Zustand bei 92°. Ihr Silbersalz ist amorph, das Barytsalz zersetzt sich beim Erhitzen auf 120°. In einem Röhrchen erhitzt, zersetzt sie sich nicht und destillirt erst bei hoher Temperatur.

Da sie nur in sehr geringer Menge als Nebenproduct bei der beschriebenen Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobu-

---

[1] Monatshefte für Chemie. IV, 27.

tyraldehyd entsteht, war mir bis nun eine weitere Untersuchung zur Aufklärung ihrer Constitution nicht möglich. Da sie aber nach der dem Diisopropylglycol zukommenden Structur durch Oxydation dieses nicht entstanden sein kann, so lässt sich vermuthen, dass sie entweder durch Oxydation eines in geringer Menge entstandenen condensirten Oxyaldehydes hervorging oder dass sie vielleicht das Oxydationsproduct des Eingangs dieser Mittheilung erwähnten mit dem Diisopropylglycol isomeren körpers $C_8H_{18}O_2$ ist.

Im Anschluss an die vorliegende Arbeit mache ich die Mittheilung, dass Untersuchungen darüber im Gange sind, ob diese bei Isobutyraldehyd in so glatter Weise verlaufende Reaction auch bei anderen Aldehyden stattfindet. Darüber hoffe ich demnächst berichten zu können.
